

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公表特許公報(A)

(11)公表番号

特表2023-513110

(P2023-513110A)

(43)公表日 令和5年3月30日(2023.3.30)

(51)国際特許分類	F I	テーマコード (参考)
H 0 1 L 21/3065(2006.01)	H 0 1 L 21/302 1 0 5 Z	5 F 0 0 4
H 0 1 L 21/316(2006.01)	H 0 1 L 21/316 X	5 F 0 5 8

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全13頁)

(21)出願番号 特願2022-547101(P2022-547101) (86)(22)出願日 令和3年2月1日(2021.2.1) (85)翻訳文提出日 令和4年8月2日(2022.8.2) (86)国際出願番号 PCT/US2021/016076 (87)国際公開番号 WO2021/158482 (87)国際公開日 令和3年8月12日(2021.8.12) (31)優先権主張番号 62/969,567 (32)優先日 令和2年2月3日(2020.2.3) (33)優先権主張国・地域又は機関 米国(US) (81)指定国・地域 AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA, RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR, GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC, 最終頁に続く	(71)出願人 000219967 東京エレクトロン株式会社 東京都港区赤坂五丁目3番1号 (71)出願人 514028776 トーキョー エレクトロン ユーエス ホールディングス、インコーポレーテッド アメリカ合衆国 テキサス州 7 8 7 4 1 オースティン グローブ・ブルバード 2 4 0 0 (71)出願人 509001010 ザ リージェンツ オブ ザ ユニヴァーシティ オブ コロラド、ア ボディ コーポレート アメリカ合衆国 コロラド州 8 0 2 0 3 デンバー グラント・ストリート 1 8 0 最終頁に続く
---	---

(54)【発明の名称】 選択的原子層エッチングにおける超薄型エッチストップ層の使用法

(57)【要約】

超薄型エッチストップ層 (E S L) を使用する材料の選択的エッチングの方法において、E S Lは、原子層エッチング (A L E) を使ってほぼ1つの単分子層と同程度に薄い厚さにおいて有効である。基板加工方法は、第一の膜を基板の上に堆積させるステップと、第二の膜を第一の膜の上に堆積させるステップと、A L Eプロセスを使って第二の膜を第一の膜に関して選択的にエッチングするステップであって、エッチングは第二の膜と第一の膜との界面において自己停止するステップと、を含む。

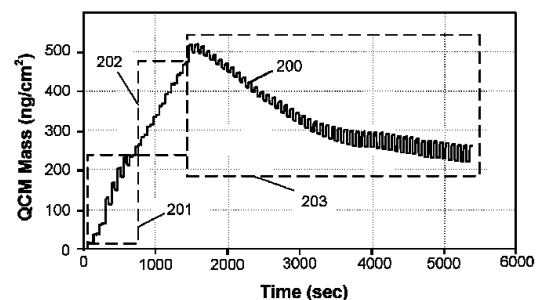


FIG. 2

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基板加工方法であって、
基板上に第一の膜を堆積させるステップと、
前記第一の膜の上に第二の膜を堆積させるステップと、
原子層エッチング（ALE）プロセスを使って前記第二の膜を前記第一の膜に関して選択的にエッチングするステップであって、前記エッチングは前記第二の膜と前記第一の膜との界面において自己停止するステップと、
を含む方法。

【請求項 2】

前記 ALE プロセスは、第一の反応物質及び第二の反応物質の交互のガス曝露を含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記 ALE プロセスは、前記第一の反応物質と前記第二の反応物質をプラズマ励起させずに行われる熱 ALE プロセスを含む、請求項 2 に記載の方法。

【請求項 4】

前記第一及び第二の膜は誘電膜である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 5】

前記第一及び第二の膜は、 Al_2O_3 、 ZrO_2 、及び HfO_2 からなる群より選択される異なる金属酸化膜を含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 6】

前記第二の膜は Al_2O_3 膜を含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 7】

前記 Al_2O_3 膜は、原子層堆積（ALD）プロセスにおいて $Al(CH_3)_3$ 及び H_2O の交互のガス曝露を使って堆積される、請求項 6 に記載の方法。

【請求項 8】

前記 ALE プロセスは、1) HF 、及び 2) $Sn(acac)_2$ 、 $Al(CH_3)_3$ 、 $Al(CH_3)_2Cl$ 、 $SiCl_4$ 、又は $TiCl_4$ の交互のガス曝露を含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 9】

前記第一の膜は ZrO_2 膜を含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 10】

前記 ZrO_2 膜はほぼ 1 つの単分子層の均一な厚さを有する、請求項 9 に記載の方法。

【請求項 11】

前記 ZrO_2 膜は、原子層堆積（ALD）プロセスにおいて $ZrCl_4$ 及び H_2O の交互のガス曝露を使って堆積される、請求項 9 に記載の方法。

【請求項 12】

除去するステップの後に、追加の ALE プロセスを使って前記第一の膜をエッチングするステップ
をさらに含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 13】

前記 ALE プロセスは第一の反応物質及び第二の反応物質の交互のガス曝露を含み、前記追加の ALE プロセスは、前記第一の反応物質、及び前記第二の反応物質とは異なる第三の反応物質の交互のガス曝露を含む、請求項 12 に記載の方法。

【請求項 14】

前記 ALE プロセスと前記追加の ALE プロセスは、前記第一の反応物質、前記第二の反応物質、及び前記第三の反応物質のプラズマ励起を行わずに実行される、請求項 13 に記載の方法。

【請求項 15】

前記第一の膜は ZrO_2 膜を含み、前記第二の膜は Al_2O_3 膜を含み、前記第一の反

10

20

30

40

50

応物質はHFを含み、前記第二の反応物質は $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ を含み、前記第三の反応物質は $\text{Al}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ を含む、請求項13に記載の方法。

【請求項16】

基板加工方法であって、
基板上の第一の膜と、前記第一の膜上の第二の膜を含む基板を提供するステップと、
前記第二の膜を前記第一の膜に関して選択的にエッチングする熱原子層エッチング(ALE)プロセスを使って前記第二の膜のエッチングを開始するステップと、
前記ALEプロセスを使って前記第二の膜を除去するステップであって、前記エッチングは前記第二の膜と前記第一の膜との界面において自己停止するステップと、
前記除去するステップの後に、前記第一の膜を追加のALEプロセスを使ってエッチングするステップと、
を含み、

前記ALEプロセスは、第一の反応物質及び第二の反応物質の交互のガス曝露を含み、前記追加のALEプロセスは、前記第一の反応物質、及び前記第二の反応物質とは異なる第三の反応物質の交互のガス曝露を含み、

前記ALEプロセスと前記追加のALEプロセスは、前記第一の反応物質、前記第二の反応物質、及び前記第三の反応物質のプラズマ励起を行わずに実行される、方法。

【請求項17】

基板加工方法であって、
 ZrO_2 膜を基板の上に堆積させるステップと、
 Al_2O_3 膜を前記 ZrO_2 膜の上に堆積させるステップと、
前記 Al_2O_3 膜を前記 ZrO_2 膜に関して選択的にエッチングする熱原子層エッチング(ALE)プロセスを使って前記 Al_2O_3 膜のエッチングを開始するステップと、
前記熱ALEプロセスを使って前記 Al_2O_3 膜を除去するステップであって、前記エッチングは、前記 Al_2O_3 膜と前記 ZrO_2 膜との界面において自己停止するステップと、
を含む方法。

【請求項18】

前記熱ALEプロセスは、HF及び $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ の交互のガス曝露を含む、請求項17に記載の方法。

【請求項19】

ZrO_2 膜はほぼ1つの単分子層の均一な厚さを有する、請求項17に記載の方法。

【請求項20】

前記除去するステップの後に、HF及び $\text{Al}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ の交互のガス曝露を含む追加の熱ALEプロセスを使って前記 ZrO_2 膜をエッチングするステップをさらに含む、請求項17に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

関連出願の相互参照

本願は、2020年2月3日に出願された、“METHOD FOR USING ULTRA-THIN ETCH STOP LAYERS IN SELECTIVE ATOMIC LAYER ETCHING”と題する米国仮特許出願第62/969,567号の優先権を主張するものであり、その開示の全体を参照によって本願に援用することを明記する。

【0002】

本発明は、半導体製造及び半導体装置の分野に関し、より詳しくは、半導体加工における超薄型無機エッチストップ層の使用方法に関する。

【背景技術】

【0003】

10

20

30

40

50

半導体及び関連業界では、ナノ構造及びナノパターンの製作によって、異なる材料の堆積及びエッチングにおけるほぼ原子レベルでの精度及び選択性を達成することが求められるようになった。例としては、微細相互接続手段の金属充填並びに、電界効果トランジスタ及び10nmスケール未満のその他のナノデバイスで使用される超薄型ゲート誘電体及び超薄型チャネルの形成が含まれる。原子層堆積（ALD：atomic layer deposition）及び原子層エッチング（ALE：atomic layer etching）プロセスは高精度の半導体製造に必要な原子層の成長及び除去を画定でき、堆積／エッチバック方式及び高アスペクト比構造の共形エッチングに基づく超平滑薄膜が得られる。

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0004】

超薄型エッチストップ層（ESL：etch stop layer）を使用する材料の選択的エッチング方法を説明するが、このESLはALEプロセスを使用したときにはほぼ1つの単分子膜と同程度に薄い厚さにおいて有効である。

【0005】

1つの実施形態によれば、基板加工方法は、基板の上に第一の膜を堆積させるステップと、第一の膜の上に第二の膜を堆積させるステップと、ALEプロセスを使って第二の膜を第一の膜に関して選択的にエッチングするステップであって、エッチングは第二の膜と第一の膜との界面において自己停止するステップと、を含む。

【0006】

他の実施形態によれば、基板加工方法は、基板上の第一の膜と、第一の膜上の第二の膜を含む基板を提供するステップと、第二の膜を第一の膜に関して選択的にエッチングするALEプロセスを使って、第二の膜のエッチングを開始するステップと、ALEプロセスを使って第二の膜を除去するステップであって、エッチングは第二の膜と第一の膜との界面において自己停止するステップと、を含む。方法は、除去するステップの後に、第一の膜を追加のALEプロセスを使ってエッチングするステップをさらに含み、ALEプロセスは、第一の反応物質と第二の反応物質の交互のガス曝露を含み、追加のALEプロセスは、第三の反応物質と第四の反応物質の交互のガス曝露を含み、ALEプロセスと追加のALEプロセスは、第一の反応物質、第二の反応物質、第三の反応物質、及び第四の反応物質のプラズマ励起を行わずに実行される。1つの実施形態によれば、第一の膜はほぼ1つの単分子膜の均一な厚さを有する。

【0007】

他の実施形態によれば、基板加工方法は、 ZrO_2 膜を基板上に堆積させるステップと、 Al_2O_3 膜を ZrO_2 膜上に堆積させるステップと、 Al_2O_3 膜を ZrO_2 膜に関して選択的にエッチングする熱ALEプロセスを使って Al_2O_3 膜のエッチングを開始するステップと、熱ALEプロセスを使って Al_2O_3 膜を除去するステップであって、エッチングは、 Al_2O_3 膜と ZrO_2 膜との界面において自己停止するステップと、を含む。1つの実施形態によれば、 ZrO_2 膜は、ほぼ1つの単分子層の均一な厚さを有する。1つの実施形態によれば、熱ALEプロセスは、 HF 及び $Al(CH_3)_3$ の交互のガス曝露を含む。1つの実施形態によれば、方法は、除去するステップの後に、 HF と $Al(CH_3)_2Cl$ の交互のガス曝露を含む追加の熱ALEプロセスを使って ZrO_2 膜をエッチングするステップをさらに含む。

【図面の簡単な説明】

【0008】

【図1A】本発明のある実施形態による層構造の加工方法を概略的に示す。

【図1B】本発明のある実施形態による層構造の加工方法を概略的に示す。

【図1C】本発明のある実施形態による層構造の加工方法を概略的に示す。

【図1D】本発明のある実施形態による層構造の加工方法を概略的に示す。

【図1E】本発明のある実施形態による層構造の加工方法を概略的に示す。

【図 2】本発明のある実施形態による堆積／エッチングプロセス中の、水晶振動子マイクロバランス（ＱＣＭ）により追跡された基板質量変化を示す。

【図 3】本発明の実施形態による堆積／エッチングプロセス中に、ＱＣＭにより追跡された基板質量の変化を示す。

【図 4】本発明のある実施形態による、ＱＣＭにより測定されたエッチング速度を示す。

【図 5】本発明の実施形態によるＡＬＥプロセス中に、ＱＣＭにより追跡された基板質量の変化を示す。

【図 6】本発明の実施形態による選択的ＡＬＥに使用され得るエッチング反応物質と物質との組合せの例を表で示す。

【発明を実施するための形態】

【０００９】

半導体装置の製造において、ＥＳＬは異なる材料の界面でエッチングプロセスを停止させるため、又は下地材料をエッチングから保護するために材料スタックの中で使用される。本発明の実施形態は、わずか１つの単分子層（原子層）の厚さであり得、１つ又は複数のプロセスチャンバ内でその場で堆積され、その後除去され得るＥＳＬの使用を説明する。本明細書で説明する方法は、半導体装置の製造における加工時間及び材料使用の大幅な削減を提供でき、ナノサイズのスペース及び３Ｄ特徴物における堆積／エッチングプロセスを可能にする。さらに、この方法は、半導体装置における材料の複数のスタックの統合中の応力発生に係わる問題も軽減させることができる。

【００１０】

１つの実施形態によれば、超薄型ＥＳＬを使って材料を選択的にエッチングする方法が説明され、ＥＳＬはほぼ１つの単分子層程度に薄い厚さでのＡＬＥ加工において有効である。ＡＬＥは、逐次的な自己制御性反応を利用して材料の薄層を除去するためのエッチング技術である。熱ＡＬＥは、プラズマ励起を行わずに行われ、自己飽和性と自己停止性を有する逐次的熱駆動反応ステップを使用する等方性原子レベルエッチング制御を提供する。熱ＡＬＥのエッチングメカニズムは、フッ素付加及び配位子交換、変換－エッチング、並びに酸化及びフッ素付加反応を含み得る。エッチング精度は、原子スケールの寸法に到達でき、大きい面積の均一な基板エッチングを実現できる。本発明の実施形態を用いて加工され得る基板の例としては、半導体材料（例えば、Ｓｉ）の薄いウェハが含まれ、これは従来、半導体製造において見られ、直径は１００mm、２００mm、３００mm、又はそれより大きくすることができる。しかしながら、他の種類の基板も使用され得て、これは例えばソーラーパネルを製作するための基板である。

【００１１】

図１Ａ～１Ｅは、本発明のある実施形態による層構造の加工方法を概略的に示す。図１Ａに概略的に示されているように、方法は、基底材料１００（例えば、Ｓｉウェハ）と基底材料１００の上の下側膜１０２を含む基板１を提供するステップを含む。図１Ａには図示されていないが、基板１は１つ又は複数の追加の膜及び材料と１つ又は複数の単純又は高精度パターンニングを有する特徴物を含み得る。

【００１２】

図１Ｂで、方法は第一の膜１０４を下側膜１０２の上に堆積させるステップをさらに含む。本発明の実施形態によれば、第一の膜１０４はＥＳＬとしての役割を果たし得る。１つの例において、第一の膜１０４は誘電膜である。幾つかの例において、第一の膜１０２は一般式 M_xO_y の金属酸化膜を含むことができ、 x と y は整数である。例としては、 ZrO_2 及び Al_2O_3 が含まれる。１つの例において、第一の膜１０４は ZrO_2 を含むことができ、これはＡＬＤ加工を使って基底材料１００の上に均一に堆積され得る。しかしながら、第一の膜１０２は金属酸化物に限定されず、他の材料、例えば酸化物、窒化物、酸窒化物、及び半導体装置において見られるその他の材料を含み、又はそれからなり得る。

【００１３】

図１Ｃで、方法は、第二の膜１０６を第一の膜１０４の上に堆積させるステップをさら

10

20

30

40

50

に含み、第二の膜 106 は第一の膜 104 とは異なる材料を含む。本発明の実施形態によれば、第一の膜 104 はその後のエッチングプロセスを第二の膜 106 と第一の膜 104 との界面で停止させるため、又は第一の膜 102 をエッチングから保護するために使用され得る。1つの例において、第二の膜 106 は誘電膜である。幾つかの例において、第二の膜 106 は一般式 $M_x O_y$ の金属酸化膜を含むことができ、 x と y は整数である。例としては、 ZrO_2 、 HfO_2 、及び Al_2O_3 が含まれる。1つの例において、第二の膜 106 は Al_2O_3 を含むことができ、これは ALD 加工を使って第一の膜 104 の上に均一に堆積され得る。しかしながら、第二の膜 106 は金属酸化物に限定されず、他の材料、例えば酸化物、窒化物、酸窒化物、及び半導体装置において見られるその他の材料を含み、又はそれからなり得る。

10

【0014】

方法は、第二の膜 106 を第一の膜 104 に関して選択的にエッチングする ALE プロセス（例えば、熱 ALE プロセス）を使って第二の膜 106 のエッチングを開始するステップをさらに含む。ALE プロセスは、エッチングが ALE プロセスの選択的エッチング特性によって第二の膜 106 と第一の膜 104 の界面で自己停止するまで第二の膜 106 を除去する。図 1D は、第二の膜 106 が基板 1 から除去された基板 1 を概略的に示す。その後、1つの実施形態によれば、第一の膜 104 は基板 1 から、例えば追加の ALE プロセスを使って除去され得る。これは、図 1D に概略的に示されている。

【0015】

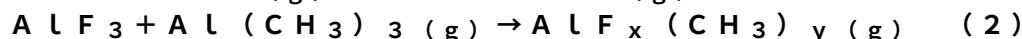
図 2 は、本発明のある実施形態による堆積／エッチングプロセス中に水晶振動子マイクロバランス（QCM）により追跡された基板質量の変化を示す。質量トレース 200 は、時間に応じた QCM 上での基板質量の増加／損失を ng/cm^2 の単位で示しており、質量増加及び質量損失はそれぞれ堆積及びエッチングプロセスに対応する。膜構造は下側 Al_2O_3 膜、下側 Al_2O_3 膜の上の ZrO_2 膜、及び ZrO_2 膜の上の上側 Al_2O_3 膜を含んでいた。質量トレース 200 は 3つの区間に分割され、第一の区間 201 は下側 Al_2O_3 膜の上の単分子層の厚さを有する ZrO_2 の ALD 中の質量増加を示し、第二の区間 202 は、 ZrO_2 膜の上の上側 Al_2O_3 膜の ALD 中の質量増加を示し、第三の区間 203 は、ALE プロセスを使った上側 Al_2O_3 膜のエッチング及び除去中の質量損失を示す。 ZrO_2 膜の ALD は、四塩化ジルコニウム（ $ZrCl_4$ ）と水（ H_2O ）の交互のガス曝露を使って実行され、上側 Al_2O_3 膜の ALD は、トリメチルアルミニウム（ $Al(CH_3)_3$ ）と H_2O の交互のガス曝露を使って実行された。上側 Al_2O_3 膜の ALE では、フッ化水素（HF）と $Al(CH_3)_3$ の交互のガス曝露が使用され、各 ALD サイクルは HF 曝露及びそれに続く $Al(CH_3)_3$ への曝露が使用される Al_2O_3 表面フッ素付加を含み、それによって配位子交換反応を通じたフッ素付加表面層（すなわち、 AlF_3 ）のエッチングが行われる。

20

30

【0016】

上側 Al_2O_3 膜の非平衡 ALE 反応は以下を含む：



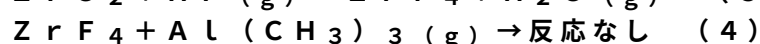
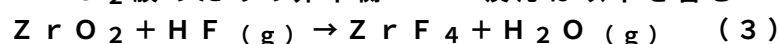
【0017】

上側 Al_2O_3 膜のエッチングは、上側 Al_2O_3 膜が完全に除去され、ALE プロセスが上側 Al_2O_3 膜と ZrO_2 膜との界面で自己停止するまで進行する。ALE プロセスは、 ZrO_2 膜が HF と $Al(CH_3)_3$ の交互のガス曝露によるエッチングに対して高い耐性を有するため、自己停止する。 ZrO_2 膜は HF との反応によりフッ素付加されて ZrF_4 を形成するものの、 $Al(CH_3)_3$ との配位子交換反応は ALE 条件下では熱力学的に不利であり、これがエッチングプロセスを中断させ、停止させる。

40

【0018】

ZrO_2 膜のための非平衡 ALE 反応は以下を含む：



50

【0019】

ZrO₂膜のエッチング耐性は図2の区間203に明瞭に示されており、そこでは、上側Al₂O₃膜の除去中、測定された質量トレース200はALEサイクルを何度も経た後にZrO₂膜の質量に漸近的に近づく。ZrO₂のフッ素付加は各ALEサイクル内の質量増加として観察されるが、その後のフッ素付加表面のAl(CH₃)₃(g)曝露の後には質量の正味変化が観察されず、これは、交換反応に対し非活性表面であることを示している。それゆえ、エッチングプロセスは、上側Al₂O₃膜を完全にエッチングし、除去した後にZrO₂膜で停止し、それによってZrO₂膜が、1つの単分子層の厚さしかないものの、ESLとして機能し、下地材料(すなわち、下側Al₂O₃膜)をエッチングから有効に保護することが実証される。熱力学的観点から、ZrO₂膜のESLとしてのエッチングブロック能力は、理論上、無限であり、これは、配位子交換反応がALE条件の下では熱力学的に不利であるからである。これによって、単分子層の厚さの超薄型ESLは、ESLとして適切な材料を使用することにより、ALEプロセスを有効にブロックできる。

10

【0020】

図3は、本発明の実施形態による堆積／エッチングプロセス中にQCMにより追跡された基板質量の変化を示す。トレース300は、ZrCl₄とH₂Oの交互のガス曝露を使用したZrO₂膜のALD中の質量増加と、HFとAl(CH₃)₃の交互のガス曝露を使用したZrO₂のその後のALE加工中の質量変化を示す。ESLとしてのZrO₂膜の堅牢性は明瞭に実証され、ESLプロセスが100サイクル行われた後でも、ZrO₂膜のZrF₄表面の100%のブロック効率を示している。

20

【0021】

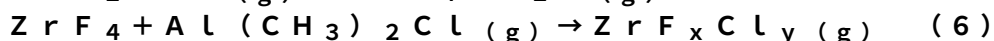
図4は、本発明の実施形態による、QCMにより測定されたエッチング速度を示す。Al₂O₃膜上に事前に堆積されたZrO₂の量の違いに応じたALEプロセス中のAl₂O₃膜のエッチング速度が図に示されている。ZrO₂は、Al(CH₃)₃とH₂Oの交互のガス曝露を用いたALDにより堆積され、ALEプロセスは、HFとAl(CH₃)₃の交互のガス曝露を使用して行われた。黒丸400の実験データは、Al₂O₃膜上に堆積されたZrO₂の量の増加によって、下地のAl₂O₃膜のエッチング量が減少することを示している。特に、Al₂O₃膜上に堆積されたZrO₂のほぼ1つの単分子層に対応する約200ngのZrO₂では、Al₂O₃エッチング速度がほぼゼロの値まで低下した。ZrO₂膜の厚さを1つの単分子層の厚さより厚くしてもエッチング速度は影響を受けなかったが、これはZrO₂がすでにAl₂O₃膜を完全に被覆しているからである。ZrO₂のほぼ1単分子層分のみの厚さで有効にエッチングが停止することは、エッチング反応の不利な熱力学と一致しており、Al₂O₃表面反応部位はZrO₂で不動態化される。さらに、約1単分子層の厚さでのZrO₂の有効なエッチングブロックは、ZrO₂の第一の単分子層がAl₂O₃膜を均一に被覆していることと、ZrCl₄前駆体がAl₂O₃膜を被覆するZrO₂より露出したAl₂O₃表面部位によく反応することを示している。

30

【0022】

図5は、本発明の実施形態によるALEプロセス中のQCMによりトレースされた基板質量の変化を示す。ZrO₂膜は、HFとAl(CH₃)₃の交互のガス曝露を使ってAl₂O₃膜をエッチングする熱ALE加工ではエッチングされないが、ZrO₂膜は、ALE加工中のガスエッチング反応物質の1つ又は複数を置き換えることによってエッチングされ、除去され得る。図5では、ZrO₂膜はトレース500により示されるように、HFとジメチルアルミニウムクロリド(DMAC、Al(CH₃)₂Cl)の交互のガス曝露を使用する熱ALE加工によりエッチングされた。Al(CH₃)₃をAl(CH₃)₂Clに置き換えることにより、配位子交換反応が熱力学的に有利となり、それによってZrO₂膜を以下の非平衡ALE反応にしたがってエッチングすることが可能となる：

40



50

【0023】

ZrO₂膜のエッチングは、QCMトレース内の階段状の質量損失により示されている。

【0024】

図6は、本発明の実施形態による選択的ALE使用され得るエッチング反応物質と材料との組合せの例を表で示している。示された組合せは、実験的及び熱力学的情報に基づく。図6に示される1つの例において、ZrO₂膜はHFとAl(CH₃)₃の交互のガス曝露を使用したAl₂O₃及びHfO₂膜の熱ALE加工のためのESLとして使用され得る。その後、希望に応じて、ZrO₂膜は、例えばHFとAl(CH₃)₂Clの交互のガス曝露を使って除去され得る。他の例において、Al₂O₃膜はHFとSiCl₄の交互のガス曝露を使用したZrO₂とHfO₂の熱ALE加工のためのESLとして使用され得る。その後、希望に応じて、Al₂O₃膜は、例えばHFとAl(CH₃)₃の交互のガス曝露を使って除去され得る。

【0025】

幾つかの実施形態によれば、ALD加工、ALE加工、又はそれらの両方は、約100℃～約400℃、約200℃～約400℃、又は約200℃～約300℃の基板温度で行われ得る。1つの例において、ALD加工、ALE加工、又はそれらの両方は、約250℃～約280℃の基板温度で実行され得る。

【0026】

幾つかの例において、ALD加工及びALE加工は、同じ基板温度で、又はほぼ同じ基板温度で実行され得る。当業者であれば、これによって、ALD加工とALE加工の両方を同じプロセスチャンバで実行するとき、及びALD加工とALE加工に異なるプロセスチャンバを使用するとき、高い基板スループットが得られることが容易にわかるであろう。

【0027】

幾つかの例において、ALD加工、ALE加工、及び追加のALE加工のうちの2つ以上は同じ基板温度で、又はほぼ同じ基板温度で実行され得る。例えば、ALE加工と追加のALE加工は同じ基板温度で、又はほぼ同じ基板温度で実行され得る。

【0028】

超薄型エッチストップ層(ESL)を使った材料の選択的エッチング方法の複数の実施形態を説明した。本発明の実施形態の上記の説明は、例示と解説のために提示されている。これは網羅的である、又は本発明を開示された通りの形態に限定することが意図されたものではない。この説明と後述の特許請求の範囲に含まれる用語は、説明を目的として使用されており、限定するものとは解釈されないものとする。当業者であれば、上記の教示を参照して多くの改良及び変更が可能であることがわかる。したがって、本発明の範囲はこの詳細な説明によってではなく、付属の特許請求の範囲によって限定されるものとする。

【図面】

【図1A】

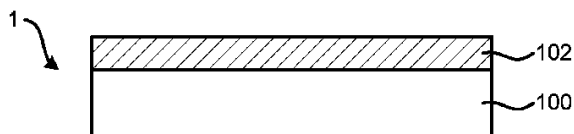


FIG. 1A

【図1B】

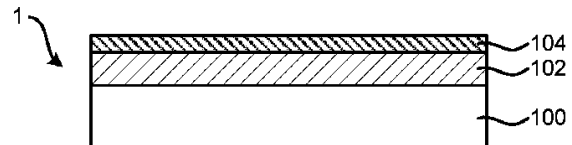


FIG. 1B

10

20

30

40

50

【図 1 C】

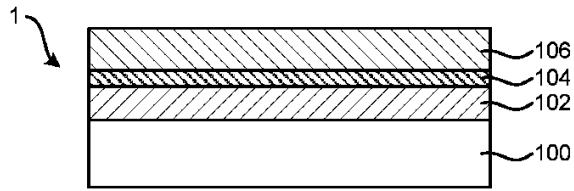


FIG. 1C

【図 1 D】

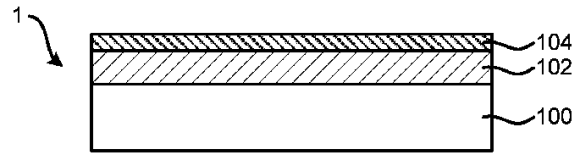


FIG. 1D

【図 1 E】

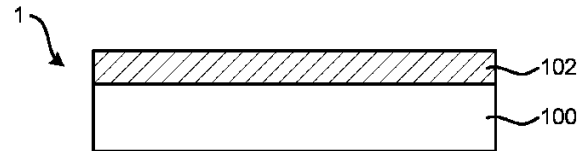


FIG. 1E

【図 2】

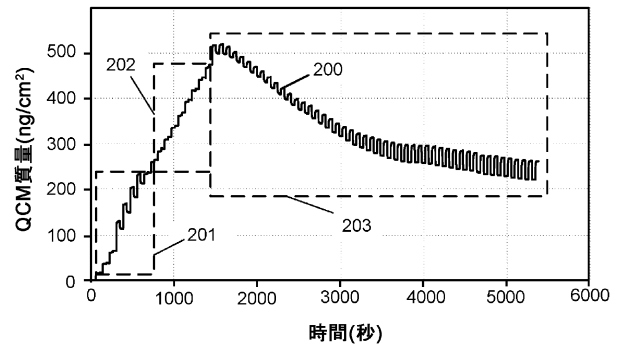


図 2

【図 3】

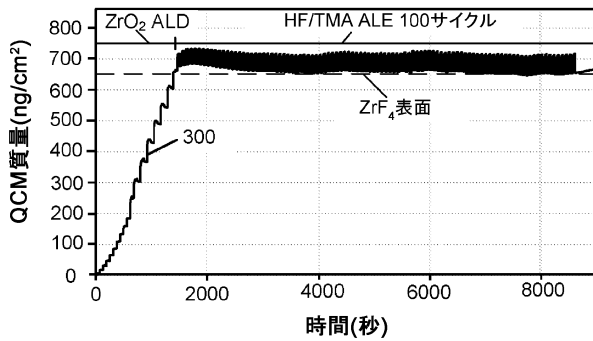


図 3

【図 4】

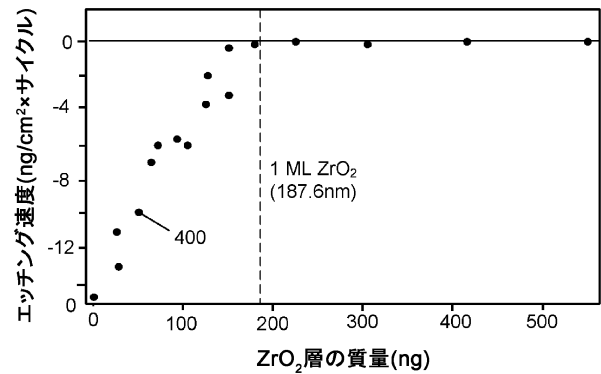


図 4

10

20

30

40

50

【 図 5 】

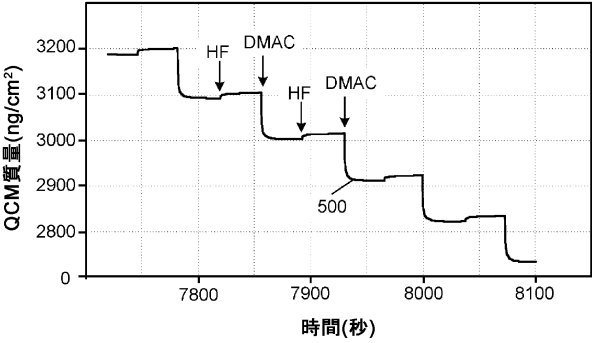


図 5

【 図 6 】

エッチング反応物質	エッチングされる材料	エッチングされない材料
HF/Sn(acac) ₂	Al ₂ O ₃ , ZrO ₂ , HfO ₂	
HF/Al(CH ₃) ₃	Al ₂ O ₃ , HfO ₂	ZrO ₂
HF/Al(CH ₃) ₂ Cl	Al ₂ O ₃ , ZrO ₂ , HfO ₂	
HF/SiCl ₄	ZrO ₂ , HfO ₂	Al ₂ O ₃
HF/TiCl ₄	ZrO ₂ , HfO ₂	Al ₂ O ₃

図 6

10

20

30

40

50

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/US2021/016076

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER H01L 21/311(2006.01)i; H01L 21/02(2006.01)i According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01L 21/311(2006.01); H01L 21/02(2006.01); H01L 21/033(2006.01); H01L 21/3065(2006.01); H01L 21/3105(2006.01); H01L 21/3213(2006.01) Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Korean utility models and applications for utility models Japanese utility models and applications for utility models Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) eKOMPASS(KIPO internal) & Keywords: etch stop, atomic layer etching, ZrO ₂ , Al ₂ O ₃		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2019-190453 A1 (INTEL CORPORATION et al.) 03 October 2019 (2019-10-03) page 3, line 33 - page 6, line 34, claims 1-7 and figures 1-2	1-20
A	US 9793135 B1 (ASM IP HOLDING B.V. et al.) 17 October 2017 (2017-10-17) column 10, line 60 - column 11, line 37 and figure 3	1-20
A	US 10283353 B2 (ASM IP HOLDING B.V. et al.) 07 May 2019 (2019-05-07) figure 7	1-20
A	US 2018-0240667 A1 (LAM RESEARCH CORPORATION) 23 August 2018 (2018-08-23) paragraphs [0045]-[0048]	1-20
A	KR 10-2018-0067667 A (L' AIR LIQUIDE, SOCIETE ANONYME POUR L' ETUDE ET L'EXPLOITATION DES PROCEDES GEORGES CLAUDE) 20 June 2018 (2018-06-20) the entire document	1-20
☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "D" document cited by the applicant in the international application "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 21 May 2021		Date of mailing of the international search report 21 May 2021
Name and mailing address of the ISA/KR Korean Intellectual Property Office 189 Cheongsu-ro, Seo-gu, Daejeon 35208, Republic of Korea Facsimile No. +82-42-481-8578		Authorized officer PARK, Hye Lyun Telephone No. +82-42-481-3463

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 2019)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/US2021/016076

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
WO	2019-190453	A1	03 October 2019	US	2020-0395223	A1	17 December 2020
US	9793135	B1	17 October 2017	CN	107622944	A	23 January 2018
				KR	10-2018-0008343	A	24 January 2018
				TW	201812913	A	01 April 2018
US	10283353	B2	07 May 2019	US	2018-0286663	A1	04 October 2018
US	2018-0240667	A1	23 August 2018	CN	107546106	A	05 January 2018
				CN	107546106	B	25 December 2020
				CN	108493152	A	04 September 2018
				CN	110520963	A	29 November 2019
				CN	111769038	A	13 October 2020
				JP	2018-006742	A	11 January 2018
				JP	2018-142698	A	13 September 2018
				JP	2020-510994	A	09 April 2020
				KR	10-2018-0002026	A	05 January 2018
				KR	10-2018-0093798	A	22 August 2018
				KR	10-2019-0110142	A	27 September 2019
				KR	10-2020-0034699	A	31 March 2020
				KR	10-2020-0035247	A	02 April 2020
				SG	10201704783	A	30 January 2018
				SG	10201801132	A	27 September 2018
				TW	201812834	A	01 April 2018
				TW	201841258	A	16 November 2018
				TW	201842573	A	01 December 2018
				US	10546748	B2	28 January 2020
				US	2018-0012759	A1	11 January 2018
				US	2018-0233398	A1	16 August 2018
				US	2020-0083044	A1	12 March 2020
				US	2020-0219725	A1	09 July 2020
				US	2020-0219758	A1	09 July 2020
				US	9824893	B1	21 November 2017
				WO	2018-152115	A1	23 August 2018
KR	10-2018-0067667	A	20 June 2018	CN	108352316	A	31 July 2018
				EP	3375008	A2	19 September 2018
				EP	3375008	B1	20 May 2020
				JP	2019-502253	A	24 January 2019
				TW	201718942	A	01 June 2017
				US	10648087	B2	12 May 2020
				US	2018-0327913	A1	15 November 2018
				WO	2016-172740	A2	27 October 2016
				WO	2016-172740	A3	19 January 2017

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 2019)

10

20

30

40

50

フロントページの続き

MK,MT,NL,NO,PL,PT,RO,RS,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,N
E,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BN,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,
CZ,DE,DJ,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IR,IS,IT,JO,JP,K
E,KG,KH,KN,KP,KR,KW,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,N
G,NI,NO,NZ,OM,PA,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RU,RW,SA,SC,SD,SE,SG,SK,SL,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,
TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,WS,ZA,ZM,ZW

0, エイトス・フロア

(74)代理人 100107766

弁理士 伊東 忠重

(74)代理人 100070150

弁理士 伊東 忠彦

(72)発明者 ザンディ, オミッド

アメリカ合衆国 テキサス州 78741, オースティン, グローヴ ブールヴァード 2400

(72)発明者 アベル, ポール

アメリカ合衆国 テキサス州 78741, オースティン, グローヴ ブールヴァード 2400

(72)発明者 ファゲ, ジャックス

アメリカ合衆国 テキサス州 78741, オースティン, グローヴ ブールヴァード 2400

(72)発明者 ザイウォッコ, デイヴィッド

アメリカ合衆国 コロラド州 80309, ボールダー, リージェント ドライブ 2055, ユー
シービー 215, デPARTMENT オブ ケミストリー アンド バイオケミストリー

(72)発明者 ジョージ, スティーヴン エム.

アメリカ合衆国 コロラド州 80309, ボールダー, リージェント ドライブ 2055, ユー
シービー 215, デPARTMENT オブ ケミストリー アンド バイオケミストリー

F ターム (参考) 5F004 AA05 CA04 DA00 DA20 DB13 DB14 EA28 EA34 FA08

5F058 BA20 BC03 BD01 BD05 BF22 BF24 BF29 BF37 BH12